

⑯ 日本国特許庁 (JP)      ⑮ 特許出願公開  
 ⑰ 公開特許公報 (A)      昭58-172245

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 03 C 17/30  
 C 09 K 3/18  
 // C 07 F 7/08

識別記号  
 104

府内整理番号  
 8017-4G  
 7229-4H  
 7329-4H

⑯ 公開 昭和58年(1983)10月11日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ ガラスの表面処理剤

② 特 願 昭57-53721  
 ② 出 願 昭57(1982)4月2日  
 ② 発明者 小田吉男  
 横浜市保土ヶ谷区上菅田町435  
 ② 発明者 松尾仁

横浜市緑区大熊町39  
 ② 発明者 山岸展幸  
 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1  
 ② 出願人 旭硝子株式会社  
 東京都千代田区丸の内2丁目1  
 番2号  
 ② 代理人 弁理士 内田明 外1名

明細書

1. 発明の名称 ガラスの表面処理剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式  $(R^2(x))_n COONa)^{a} R^1(z)_b Y^{14-a-b}$  で  
 $R^1$

表わされるポリフルオロアルキル基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物と、一般式  $R^1 R^2_c Y^{14-c}$  で表わされるシラン化合物とからなるガラスの表面処理剤。

(但し、上記一般式において、  $R^2$  は炭素数1～20個のポリフルオロアルキル基であつてエーテル結合を1個以上含んでいてもよい、  $R^1$  及び  $R^2$  は水素原子又は低級アルキル基、  $x$  は  $-CON(R^2)-Q-$  又は  $-BO_2N(R^2)-Q-$  (但し、  $R^2$  は前記と同じ、  $Q$  は二価の有機基を示す)、  $A$  はアルキレン基、  $Z$  は低級アルキル基、  $y$  及び  $a$  はそれぞれハロゲン、 アルコキシ基又は  $R^3COO-$  (但し、  $R^3$  は水素原子又は低級アルキル基を示す)、  $n$  は0又は1の整数、  $m$  は1～3の整数、  $b$  は0又は1～2の整数、

$c$  は0又は1～2の整数を示す。)

(2)  $R^2$  が炭素数1～20個のパーフルオロアルキル基である特許請求の範囲第1項記載の表面処理剤。

(3)  $R^2$  が  $CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2O)_m CF_3$  (但し、  $m$  は1以上の整数) である特許請求の範囲第1項記載の表面処理剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス表面に撥水性、撥油性、耐汚染性、低反射性などを付与する処理剤に関し、更に詳しく言えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物又は、該化合物の部分加水分解縮合物とアルコキシあるいはハロゲノ等シラン化合物とからなる新規なガラスの表面処理剤に関するものである。

ガラス板、鏡、ガラス容器、ガラス器具、メガネレンズなどガラス製品の表面は大気中の湿度及び温度の影響により水分が凝結したり、水によつて濡らされた場合、これら水分中にガラ

BEST AVAILABLE COPY

ス成分が溶出し、アルカリ性となるため表面が容易に浸透されて、いわゆる焼けを生ずることは周知である。又、大気中に浮遊する微細な塵や油滴粒子が付着してガラス表面を汚染したり、特に自動車、航空機、鉄道車輛のウインドーにおいて雨水などの水滴が付着してガラスの透明性あるいは透視性を阻害する。このため、従来から、ガラス表面を撥水性にするため、例えばシリコン系ワックス、ポリシロキサンからなるシリコン油や界面活性剤などを直接塗布する表面処理剤が提案されている。然るに、これらは塗布に伴う前処理を必要とされるものが多く、特に塗布ムラ、長期の耐久性、撥油性及び耐汚染性については満足し得る結果は得られていない。

本発明者は、前記の如き問題点の認識に基づいて、ガラス表面に撥水性、撥油性、耐汚染性などを長期間にわたって付与し得る優れたガラス表面の処理剤を提供すべく種々研究、検討を重ねた結果、本発明を完成したものである。

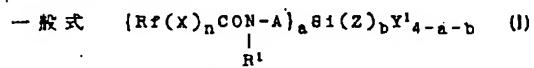
即ち、本発明者の研究によれば、ポリフルオロアルキル基(以下、R<sup>f</sup>基と略す)含有の表面処理剤においてR<sup>f</sup>基の臨界表面張力は20dyn/cm以下と低く、水はもとより油類のそれよりも低いため、R<sup>f</sup>基がガラス表面を覆うと撥水撥油性が付与できること、さらに、R<sup>f</sup>基をガラス表面に効率よく配向させるにはアミド基が有用であり、撥水撥油性を高める機能を付与し得るという事実を見出した。又、R<sup>f</sup>基含有化合物をガラス表面へ強固に接着して、撥水撥油性を長期にわたり付与するためにはガラス表面のSiOH基と反応する-Si-O-R、-Si-Hal(Halはハロゲン)の存在が好ましく、かゝる-Si-O-Rなどは水の存在で加水分解し、架橋反応を起すこと及びガラス表面のSiOHと反応してガラス表面に化学的に接着し得ることが可能となる。

而して、本発明者の研究によればR<sup>f</sup>基含有化合物とシラン化合物の反応により合成されるR<sup>f</sup>基含有シラン化合物に、アルコキシあるいは

はハロゲノ等シラン化合物を混合使用するとガラスとの接着面における架橋度が増大し、接着性及び撥水撥油性が向上し、高性能の表面処理剤が得られるという事実を見出したものである。

また、かゝる特定の表面処理剤の薄膜をガラス表面に形成させると、反射率が小さくなり、その結果ガラスの透視性などの阻害要因を解消可能であるという利点も發揮される。

かくして、本発明は前記知見に基づいて完成されたものであり、



[但し、R<sup>f</sup>は炭素数1~20個のポリフルオロアルキル基であつてエーテル結合を1個以上含んでいてもよい、R<sup>f</sup>は水素原子又は低級アルキル基、Xは-CO(R<sup>2</sup>)-Q-又は-SO<sub>2</sub>N(R<sup>2</sup>)-Q-(但し、R<sup>2</sup>は水素原子又は低級アルキル基、Qは二価の有機基を示す)、Aはアルキレン基、zは低級アルキル基、Y及びY'はそれぞれハロゲン、アルコキシ基又はR<sup>3</sup>COO- (但し、R<sup>3</sup>は

水素又は低級アルキル基)、aは0又は1の整数、nは1~3の整数、bは0又は1~2の整数を示す。]で表わされるR<sup>f</sup>基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物と、一般式SiR<sup>f</sup><sub>c</sub>Y<sup>2</sup><sub>4-c</sub> (II) (但し、R<sup>f</sup>、Y<sup>2</sup>は前記と同様、cは0又は1~3の整数)で表わされるシラン化合物からなる新規なガラスの表面処理剤を提供するものである。

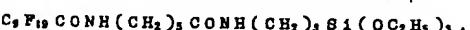
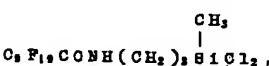
本発明の処理剤は、R<sup>f</sup>基が高密度化されているので高い撥水撥油性を発揮し得るものである。しかも、アミド基を含み、R<sup>f</sup>基をガラス表面に配向させやすくし、さらに、シランは水の存在で加水分解することにより、架橋反応及びガラスのSiOH基との反応が促進され、ガラス表面に化学的に接着する。又、シラン化合物は架橋密度を増大させるのに有用であり、さらに、接着性及び撥水撥油性などを向上させ得るものである。

本発明における処理剤は前記の如き一般式(I)のR<sup>f</sup>基含有シラン化合物又は、該化合物の部

であり、 $n$  は 1 ~ 3 の整数であり、 $m$  は 0 又は 1 ~ 2 の整数である。

而して、一般式(I)の  $R^1$  基含有シラン化合物は種々の方法あるいは経路で入手され得るが、通常は  $R^1(X)_n-COOR^2$  化合物と  $H_2NAsIY_2$  化合物との反応を含む工程によつて合成される。かかる合成反応は活性水素をもたない溶媒を使用してもよく、反応温度は 0 ~ 150 ℃、好ましくは 40 ~ 80 ℃、反応時間は 1 ~ 50 時間、好ましくは 2 ~ 10 時間で行われる。

本発明において、一般式(I)の  $R^1$  基含有シラン化合物としては、例えば

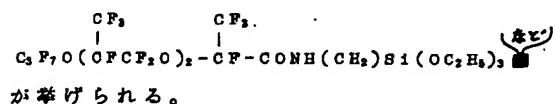


BEST AVAILABLE COPY

分加水分解縮合物と、一般式(I)のシラン化合物とからなるが、 $R^1$  基含有シラン化合物の  $R^1$  は炭素数 1 ~ 20 個のバーフルオロアルキルあるいはエーテル結合を 1 個以上含む

$\begin{array}{c} CF_3 \quad CF_3 \\ | \quad | \\ C_8F_{19}CF_2CF_2O(CFCF_2O)_mCF_3 \end{array}$

であるのが望ましく、特に炭素数 4 ~ 12 個のバーフルオロアルキル基、 $n$  は 2 ~ 10 の整数であることが好適である。 $R^1$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基のいずれても良い。 $X$  は  $-CON(R^2)-Q-$  又は  $-SO_2N(R^2)-Q-$  が選定されるが、 $R^2$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基であり、 $Q$  は二価の有機基で、好ましくは  $-(CH_2)_2-$ 。  
 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_5-$  が選定される。A はアルキレン基で  $-(CH_2)_3-$  が好ましい。Z は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基が選定される。 $Y^1$  及び  $Y^2$  はそれぞれハロゲン、アルコキシ基又は  $R^3COO-$  で  $R^3$  は水素又は低級アルキル基であり、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は好ましくは  $Cl^-$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $CH_3COO-$ 、 $C_2H_5COO-$  が選定される。 $m$  は 0 又は 1 の整数



が挙げられる。

一般式(I)  $SiR^2_cX^2_{4-c}$  のシラン化合物において、 $R^2$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基、 $X^2$  はハロゲン又は炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基あるいは  $R^3COO-$  から選定され、好ましくは  $Cl^-$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $CH_3COO-$ 、 $C_2H_5COO-$  である。

本発明の処理剤は一般式(I)の  $R^1$  基含有シラン化合物と一般式(I)のシラン化合物とを混合することにより提供されるが、両化合物を水の存在下に混合して反応することにより得ることができる。両化合物の混合割合は  $R^1$  基含有シラン化合物に対してシラン化合物 1.0 ~ 9.0 重量%、好ましくは 3.0 ~ 7.0 重量% である。水の添加量は  $R^1$  基含有シラン化合物に対して 1.0 ~ 10.00 モル%、好ましくは 1.00 ~ 5.00 モル% である。

かくして得られる本発明の処理剤は、常法に

従つて乳濁液、溶剤溶液、エアゾールなど任意の形態に調製される。例えば、溶剤溶液型のものは、混合生成物を塩素系あるいは弗素系など適当な有機溶剤の 1 種又は 2 種以上の混合溶媒中に溶解させて調製される。又、エアゾール型のものは、前記の如き溶剤型の溶剤溶液を調製し、さらにエアゾール噴射剤を添加して適当な容器に充填すれば良い。通常、反応生成物は溶剤に対して 1.0 ~ 3.0 重量% 溶液として調製されるが、塗布の作業性から 1.5 ~ 2.5 重量% が好ましい。

本発明のガラスの表面処理剤は被処理ガラス製品の形状や前記調製形態に応じて任意の方法で被処理ガラス製品に適用され得る。例えば、溶剤溶液型のものである場合には、浸漬塗布、吹付けなどの如き被膜加工の既知の方法によりガラス製品の表面に付着させる方法が採用され得る。ガラス表面に付着後は 1.00% 相対湿度下、100 ℃ 以上の温度で 20 分間以上の処理を施すのが好ましく、処理剤のガラス表面へ

の接着を強固なものとなし得る。

本発明の処理剤は他のR<sub>2</sub>基含有化合物、各種重合体、その他のプレンダーなどを混合しても良く、さらに帯電防止剤、架橋剤など適宜添加剤を添加して使用することも可能である。

本発明の表面処理剤で処理され得るガラス製品は特に限定されることなく種々の例が挙げられ、例えば、ガラス板、鏡、ガラス容器、ガラス器具、メガネレンズなどに適用され得る。

本発明の処理剤の評価法は、撥水性はガラス表面上に水を置き接触角を測定することにより行い、撥油性は同様にヘキサデカンの接触角を測定することにより行つた。また、反射率は、正反射光測定付属装置付323形(日立製作所社製の自動記録分光光度計)を使用して、入射角5°で測定した。尚、塗膜の厚みは、“タリステップ”(Rank Taylor Hobson社製)を使用し、針圧を測定して求めた。

次に本発明の実施例について、さらに具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するも

のではないことは勿論である。

#### 合成例1

$C_nF_{2n+1}COOCH(CH_3)_3$  (nは6, 8, 10, 12の混合物であり平均値は9.0) 111.2g (0.2モル)、 $H_2N(CH_3)_3Si(OCH_3)_3$  4.4.2g (0.2モル)、乾燥テトラヒドロフラン150gを、温度計、冷却管及び攪拌機を装着した内容積300mlのガラス製四ツロフラスコに入れ、乾燥窒素気流下でゆっくり攪拌しながら還流温度(約60°C)で5時間反応させた。テトラヒドロフランを溜去し反応生成物を得た。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析すると  $C_nF_{2n+1}CONH(CH_3)_3Si(OCH_3)_3$  であり、転化率は100%であつた。

#### 合成例2

$\begin{array}{c} CF_3 & CF_3 \\ | & | \\ CF_3CF_2CF_2O(CFCF_2O)_2CFCOOCH_3 & Si(OCH_3)_3 \end{array}$  6.9.0g (0.1モル)、 $H_2N(CH_3)_3Si(OCH_3)_3$  2.2.1g (0.1モル)、乾燥テトラヒドロフラン150gを合成例1と同様の方法で反応させた。

製済みの溶剤溶液をアブリケーターで塗布し、100%相対湿度中、120°C、20分間キーリングを行つた後、水及びヘキサデカンの接触角を測定した。測定結果を第1表に示す。

#### 実施例1

実施例1における  $C_nF_{2n+1}CONH(CH_3)_3Si(OCH_3)_3$  の反応生成物5gを、R-113/アセトン混合溶媒(3/1)で稀釀して500gとし、溶剤溶液を調製した。別に洗剤及びアセトンで洗浄し、1%塩酸溶液に浸漬後乾燥したガラス板(ソーダ石灰ガラス)を用意した。このガラス板を前記溶剤溶液中に浸漬し、引上速度5.0cm/分で引き上げ、160°Cで1時間乾燥した。膜厚は0.1μであり、反射率は4.1%であつた(光の波長540nm)。尚、未処理ガラス板の反射率は4.2%であつた。

#### 実施例3

$\begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ CF_3CF_2CF_2O(CFCF_2O)_2 \end{array}$  合成例2で合成した

反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析すると  $CF_3CF_2CF_2O(CFCF_2O)_2CFCOOCH(CH_3)_3Si(OCH_3)_3$  であり、転化率は100%であつた。

#### 実施例1

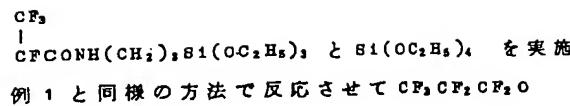
合成例1で合成した  $C_nF_{2n+1}CONH(CH_3)_3Si(OCH_3)_3$  (nは6, 8, 10, 12の混合物であり平均値は9.0) 71.7g (0.1モル)、 $Si(OCH_3)_3$  3.5.8.9 (0.2モル)、水4.6.0g (0.37モル)を温度計及び攪拌機を装着した内容積250mlの三つロフラスコに仕込み、25°Cで攪拌しながら10分間反応後、 $H_2SO_4$  0.2gを添加してさらに25°Cで攪拌しながら20分間反応を行い、 $C_nF_{2n+1}CONH(CH_3)_3Si(OCH_3)_3$  の反応生成物を得た。前記反応生成物20gをフロン(R-113:旭硝子社製品)で稀釀して100gとし、溶剤溶液を調製した。別に洗剤及びアセトンで洗浄し、1%塩酸溶液に浸漬後乾燥したガラス板(ソーダ石灰ガラス)を用意して、表面に調

及びヘキサデカンの接触角を測定した。それぞれの測定結果を第1表に示す。

第1表

	生 成 物	接 触 角	
		水	ヘキサ デカン
実施例1	$C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3 / Si(OC_2H_5)_4$ (n=9)	125°	85°
# 3	$CF_3 CF_2 CF_2 O (CF_2O)_2 CFCONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3 / Si(OC_2H_5)_4$	120°	81°
比較例1	$C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3$ (n=9)	105°	70°
# 2	$CF_3 CF_2 CF_2 O (CF_2O)_2 CFCONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3$	95°	65°

BEST AVAILABLE COPY



の反応生成物を得た。この反応生成物を実施例1と同様の方法でガラス板の塗布、処理後、水及びヘキサデカンの接触角を測定した。測定結果を第1表に示す。

## 実施例4

実施例2において、実施例1の反応生成物の代りに実施例3の反応生成物を使用した他は、同様に処理し、膜厚0.1μの薄膜をガラス板表面に形成した。反射率は1.0%であつた。

## 比較例1～2

合成例1で合成した  $C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3$  及び合成例2で合成した  $CF_3 CF_2 CF_2 O$

$$\begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ (CF_2O)_2 CFCONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3 \end{array}$$

例1と同様の方法でガラス板に塗布、処理後、水及びヘキサデカンの接触角を測定した。

測定結果を第2表に示す。

第2表

	生 成 物	接 触 角	
		水	ヘキサ デカン
実施例5	$C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3 / Si(OC_2H_5)_4$ (n=6)	123°	85°
# 6	$C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3 / Si(OC_2H_5)_4$ (n=9)	115°	75°
# 7	$C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3 Si(OCOCH_3)_3 / Si(OC_2H_5)_4$ (n=9)	117°	76°
# 8	$CF_3 F_2 n+1 CONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3 / Si(OC_2H_5)_4$ (n=9)	114°	75°
# 9	$CF_3 F_2 n+1 CONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3 / Si(OC_2H_5)_4$ (n=9)	115°	76°
# 10	$CF_3 F_2 n+1 CONH(CH_2)_3 NH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3 / Si(OC_2H_5)_4$ (n=9)	113°	72°

## 実施例5～10

R2 基含有シラン化合物を異にする他は合成例1と同様の方法で反応生成物を得た後、実施

## 実施例11

実施例2において、実施例1の反応生成物の代りに実施例10の生成物を使用した他は同様に処理したガラス板の反射率は1.2%であつた。

## 実施例12～14

合成例1で得た  $C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3$  を使用して、シラン化合物を異にする他は実施例1と同様の反応方法で得た反応生成物をガラス表面に塗布、処理し、水及びヘキサデカンの接触角を測定した。測定結果を第3表に示す。

第3表

	生 成 物	接 触 角	
		水	ヘキサ デカン
実施例12	$C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3 / SiCl_4$ (n=9)	120°	80°
# 13	$C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3 / HSiCl_3$ (n=9)	118°	78°
# 14	$C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3 Si(OC_2H_5)_3 / CH_3 SiCl_3$ (n=9)	116°	76°

THIS PAGE BLANK (NEVER TO BE FILLED)